

**NEGATIVE BIREFRINGENT RIGID ROD POLYMER FILM**

Patent Number: WO9611967

Publication  
date: 1996-04-25

Inventor(s): CHENG STEPHEN Z D; HARRIS FRANK W

Applicant(s): UNIV AKRON (US)

Requested  
Patent: ☐ WO9611967Application  
Number: WO1995US13551 19951012Priority Number  
(s): US19940322314 19941013IPC  
Classification: C08G69/26; C08G73/10EC  
Classification: C08G73/10M1, C08G73/10M2, C08G63/193, C08G69/26, C08G69/26K, C08G69/32,  
C08G69/44, C08G73/10, C08G73/10F, C08G73/10N, C08G73/10N1, C08G73/10P,  
C08G73/14, C08G73/16, G02F1/13363Equivalents: CA2201928, DE69531550D, DE69531550T, ☐ EP0788526 (WO9611967), A4, B1,  
JP10508048TCited patent(s): US5196953; US5138474; US4861857

---

**Abstract**

---

A class of soluble polymers having a rigid rod backbone, which when used to cast films, undergo a self-orientation process whereby the polymer backbone becomes more or less aligned parallel to the film surface. This in-plane orientation results in a film that displays negative birefringence. The degree of in-plane orientation and thus, the magnitude of the negative birefringence is controlled by varying the backbone linearity and rigidity of the class of polymers which includes polyesters, polyamides, poly(amide-imides) and poly(ester-imides) through selection of substituents in the polymer backbone chain. By increasing the polymer backbone linearity and rigidity, the degree of in-plane orientation and associated negative birefringence can be increased, and that conversely, by decreasing the polymer backbone linearity and rigidity, the negative birefringence can be decreased.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 69/12  
63/193  
73/10  
73/14  
73/16

C 0 8 G 69/12  
63/193  
73/10  
73/14  
73/16

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-513475  
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)10月12日  
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)4月11日  
(86) 国際出願番号 PCT/US95/13551  
(87) 国際公開番号 WO96/11967  
(87) 国際公開日 平成8年(1996)4月25日  
(31) 優先権主張番号 08/322, 314  
(32) 優先日 1994年10月13日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP, KR, MX

(71) 出願人 ザ ユニバーシティ オブ アクロン  
アメリカ合衆国オハイオ 44325 アクロ  
ン イースト ビュクテル アベニュー  
302  
(72) 発明者 ハリス フランク ダブリュー  
アメリカ合衆国オハイオ 44313 アクロ  
ン ディーブウッド ドライブ 1872  
(72) 発明者 チェン ステフェン ゼット ディー  
アメリカ合衆国オハイオ 44303 アクロ  
ン タミアミ トレイル 497  
(74) 代理人 弁理士 木村 正巳 (外1名)

(54) 【発明の名称】 負の複屈折性リジッドロッド重合体フィルム

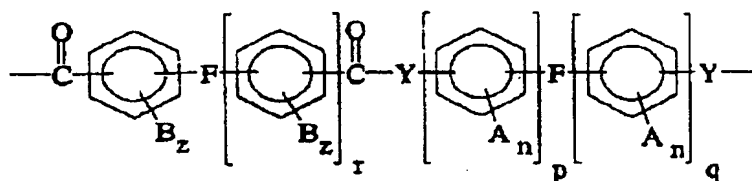
(57) 【要約】

リジッドロッドバックボーンを有する可溶性重合体であって、フィルムの製造に使用される際、自己配向プロセスを受け、これにより、重合体のバックボーンがフィルムの表面に対して多少平行に整列するようになる。この面内配向の結果、負の複屈折を発揮するフィルムとなる。面内配向の度合及びこれにより負の複屈折の度合は、ポリエステル、ポリアミド、ポリ(アミド-イミド)及びポリ(エステル-イミド)を含む種類の重合体のバックボーンのリニアリティー及び剛性を重合体のバックボーン鎖中の置換基の選択を介して変化させることによって制御される。重合体のバックボーンのリニアリティー及び剛性を増大させることによって、面内配向の度合及びこれに関連する負の複屈折の度合が増大し、逆に、重合体のバックボーンのリニアリティー及び剛性を低減させることによって負の複屈折を低減できる。

## 【特許請求の範囲】

1 ポリアミド、ポリエステル、ポリ(アミドーイミド)及びポリ(エステルーイミド)でなる群から選ばれるリジッドロッド重合体から調製された液晶表示装置で使用される負の複屈折性フィルムであって、該フィルムが0.001~0.2の負の複屈折率を有し、フィルムの複屈折率がバックボーン鎖の剛性及びリニアリティーの制御により重合体の面内配向の度合を制御することによって決定され、重合体のバックボーンの剛性及びリニアリティーが大きければ大きいほど、重合体フィルムの負の複屈折率の値が大きいものとなるものであることを特徴とする、負の複屈折性フィルム。

2 重合体が、一般式 (I)

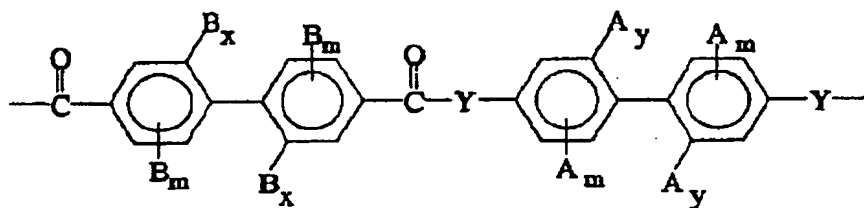


[式中、Fは、共有結合、C<sub>2</sub>アルケニル基、ハロゲン化C<sub>2</sub>アルケニル基、CH<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基(ここで、Xは、ハロゲン(すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素)又は水素である)、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基(ここで、Rは、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基である)、又はN(R)基(ここで、Rは前記と同意義である)でなる群から選ばれる基であり、さらに、Fはカルボニ

ル官能基又はY基に対してメタ位又はパラ位にあり；Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基(ここで、フェニル環上の置換基としては、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基及びこれらの組合せがある)でなる群から選ばれるものであり；nは0~4の整数であり；zは0~3の整数であり；Aは、水素、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1-3</sub>のチオアルキル基、OR(ここで、Rは前記と同意義である)のアルコキシ基、アリール基又は置換アリール基(たとえば、ハロゲン化アリール基)、C<sub>1-9</sub>アル

キルエステル基、C<sub>1-12</sub>アリールエステル基又はその置換誘導体、C<sub>1-12</sub>アリールアミド及びその置換誘導体でなる群から選ばれるものであり；pは0～3の整数であり（ここで、pが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；qは1～3の整数であり（ここで、qが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；rは0～3の整数であり（ここでpが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；及びYはO及びNHでなる群から選ばれるものである]で表される繰返し単位を有するポリアミド及びポリエステルでなる群から選ばれるものである、請求項1記載の重合体。

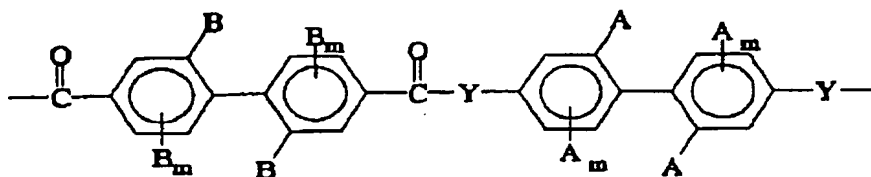
3 r及びqが1であり、ビフェニル環系の少なくとも1つが2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式(II)



（式中、Fがカルボニル基又はY基に対してパラ配向の共有結合であり、mが0～3の整数であり；さらに、x及びyが0～1の整数であり、ただし、x及びyが共に0であることはない）に示されるように表される、請求項2記載の重合体。

4 mが0～2の整数である、請求項3記載の重合体。

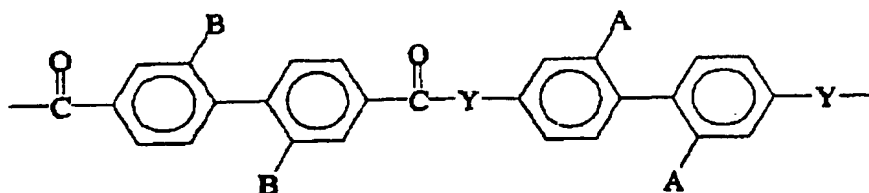
5 ビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式(III)



に示されるように表される、請求項4記載の重合体。

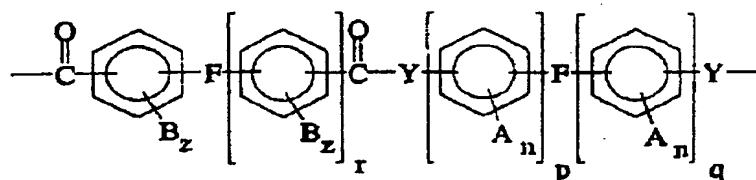
6 ビフェニル環系が、それぞれ、ただ1対の置換基を有し、これにより、ポリ

アミド及びポリエステルの繰返し単位が、一般式 (IV)



に示されるように表される、請求項5記載の重合体。

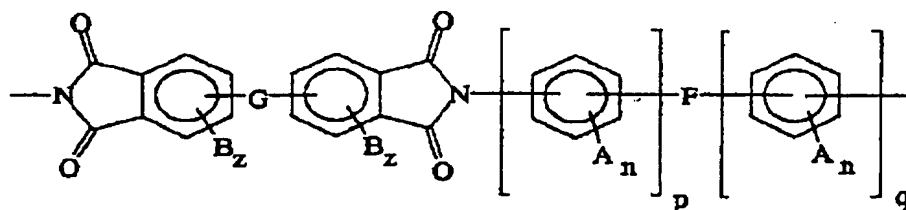
7 重合体がポリ(アミド-イミド)及びポリ(エステル-イミド)でなる群から選ばれるものであり；前記ポリ(アミド-イミド)のポリアミド成分が2価の酸とジアミンとの反応生成物であり、前記ポリ(エステル-イミド)のポリエステル成分が2価の酸とジオールとの反応生成物であり、これらポリアミド及びポリエステル成分が、一般式 (I)



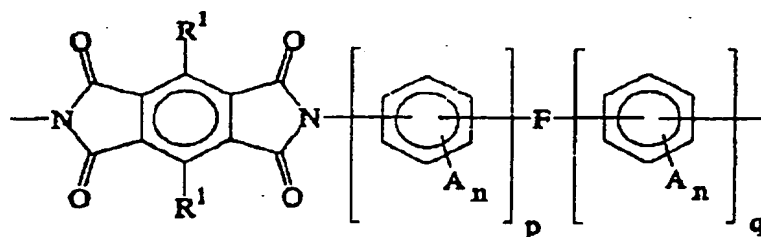
[式中、Fは、共有結合、C<sub>2</sub>アルケニル基、ハロゲン化C<sub>2</sub>アルケニル基、CH<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（ここで、Xは、ハロゲン（すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素）又は水素である）、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（ここで、Rは、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基である）、又はN(R)基（ここで、Rは前記と同意義である）でなる群から選ばれる基であり、さらに、Fはカルボニル官能基又はY基に対してメタ位又はパラ位にあり；

Bは、ハロゲン、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基（ここで、フェニル環上の置換基としては、ハロゲン、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基及びこれらの組合せがある）でなる群から選ばれるものであり；nは0～4の整数であり；zは0～3の整数であり；Aは、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1</sub>-3のチオアルキル基、OR（ここで、Rは前記と同意義であ

る) のアルコキシ基、アリール基又は置換アリール基 (たとえば、ハロゲン化アリール基)、 $C_{1-9}$ アルキルエステル基、 $C_{1-12}$ アリールエステル基又はその置換誘導体、 $C_{1-12}$ アリールアミド及びその置換誘導体でなる群から選ばれるものであり;  $p$  は0~3の整数であり (ここで、 $p$  が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである);  $q$  は1~3の整数であり (ここで、 $q$  が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである);  $r$  は0~3の整数であり (ここで  $p$  が1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである); 及びYはO及びNHでなる群から選ばれるものである] で表される繰返し単位を有するものであり; ポリイミド成分が、(1) ジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物 (これにより、一般式 (V))



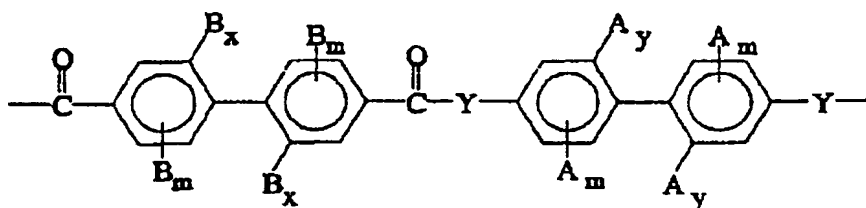
[式中、さらに、Gは、共有結合又は結合、 $CH_2$ 基、 $C(CX_3)_2$ 基 (ここで、Xはハロゲン (すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素) 又は水素である)、CO基、O原子、S原子、 $SO_2$ 基、 $Si(R)_2$ 基 (ここで、Rは $C_{1-3}$ アルキル基、 $C_{1-3}$ ハロゲン化アルキル基である)、又は $N(R)$ 基 (ここで、Rは前記と同意義である) でなる群から選ばれるものであり; さらに、Gはカルボニル官能基に対して $\gamma$ 又は $\delta$ 位にある] に示されるポリイミド繰返し単位を生成する) 及び (2) ジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物 (これにより、一般式 (VI))



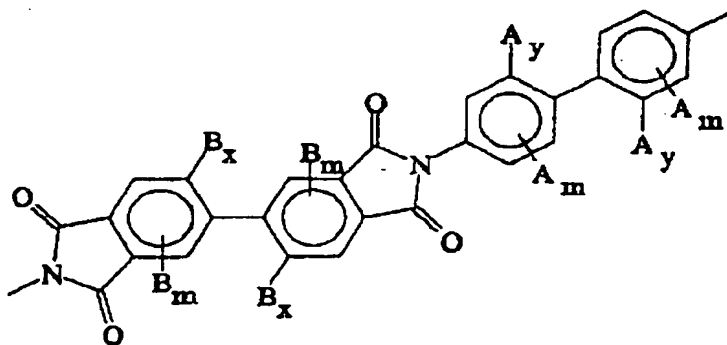
[式中、 $R^1$ は、H、フェニル基、アルキル化フェニル基（ここで、アルキル基はC1-20ハロゲン化フェニル基、C1-20アルキル基及びC1-20ハロゲン化アルキル基から選ばれる）でなる群から独立して選択さ

れる置換基である]に示されるポリイミド繰返し単位を生成する）でなる群から選ばれるものである、請求項1記載の重合体。

8  $r$  及び  $q$  がポリアミド及びポリエステル成分については1であり、ビフェニル環系の少なくとも1が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式(II)



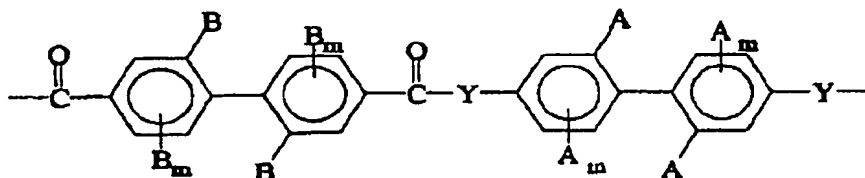
(式中、がカルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり及び $m$ が0～3の整数であり；さらに、 $x$ 及び $y$ が0～1の整数であり、ただし、 $x$ 及び $y$ の両方が0となることはない)に示されるように表され；及びポリイミド成分について、ビフェニル環系の少なくとも1が2及び2'位で置換されており、これにより、ポリイミド繰返し単位の繰返し単位が、一般式(VII)



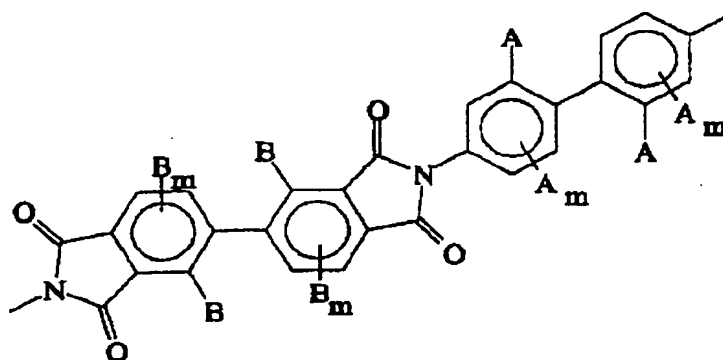
(ここで、 $x$  及び  $y$  は前記と同意義である)に示されるように表される、請求項7記載の重合体。

9  $m$ が0～2の整数である、請求項8記載の重合体。

10 ポリアミド及びポリエステル成分に関するビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式(III)

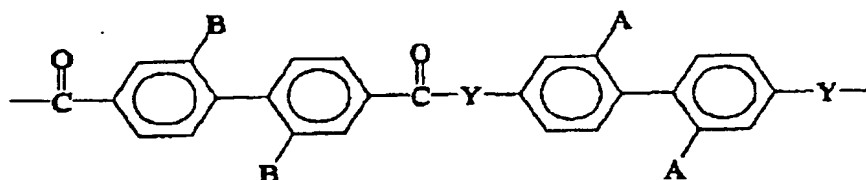


に示されるように表され；及びポリイミド成分の繰返し単位が2及び2'位で置換されており、これにより、一般式(VIII)



で表される、請求項9記載の重合体。

11 ポリエステル及びポリアミド成分のビフェニル環系が、それぞれ、ただ1対の置換基を有し、これにより、繰返し単位が、一般式(IV)

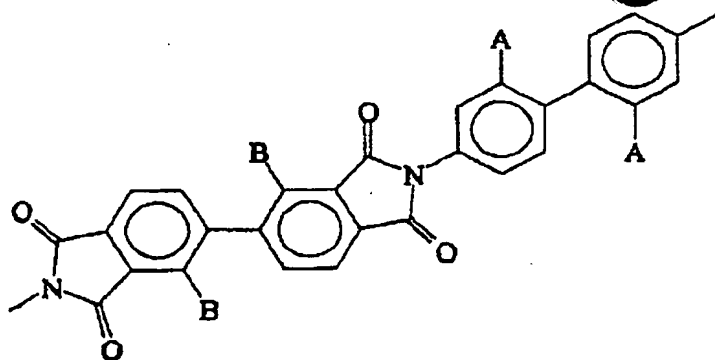


に示されるように表され；ポリイミド成分の繰返し単位が2及び2'位で置換されており、これにより、一般式(IX)



(8)

特表平10-508048



に示されるように表される、請求項10記載の重合体。

## 【発明の詳細な説明】

### 負の複屈折性リジッドロッド重合体フィルム

本発明は、国立科学財団により裁定された DMR91-57738及び DMR89-20147の政府援助によってなされたものである。政府は本発明について特定の権利を有する。

### 技術背景

ここに記載の発明は、一般に、液晶表示装置における補償層 (compensator layer) での使用のためのリジッドロッドバックボーン (rigid rod backbone) を有する負の複屈折性 (negative birefringent) 重合体フィルムに係る。

### 発明の背景

液晶は、液晶の薄いフィルムを通過する光が当該フィルムの複屈折性 (当該フィルムに電圧を印加することによって制御される) に左右されるため、電子表示装置に有用である。液晶表示装置は、外部源からの光 (環境光を含む) の透過又は反射が、他の表示装置で使用される発光物質について要求されるよりもかなり少ない電力で制御されるため望ましいものである。現在、液晶表示装置は、一般に、デジタル時計、計算機、ポータブル型コンピュータ、及び非常に低い電圧かつ少ない電力消費で長時間作動することが要求される他

の種類の子装置の如き用途で使用されている。特に、ポータブル型コンピュータの表示装置 (バッテリーが再充電までに行ける限り長い時間作動でき、バッテリーの使用の大部分がコンピュータの作動に当てられるように、表示装置での電力利用が最少にされなければならない) は、液晶表示装置から利益を受ける。

まっすぐに見る場合、液晶表示装置は高品質の出力を提供する。しかしながら、大きい視角の場合には、イメージは劣化し、コントラストが乏しくなる。これは、液晶セルが多数の異方性液晶分子を含む液晶メディウムによって示される複屈折効果により作動するために起こる。このような物質は明確に一軸的複屈折性 ( $n_1 > n_{11}$ 、すなわち異常屈折率が正常屈折率よりも大きい) であり、異常屈折率は長い分子軸の整列と関連する。このような物質の該物質を通過する光に対する相リターデーション (phase retardation) 効果は、本質的に、光の傾斜角

度によって変動し、大きい視角では品質の低いイメージとなる。しかしながら、液晶セルと組合せて光学補償エレメントを導入することによって、望ましくない角度効果 (angular effect) を補正することができ、これにより、他の場合に可能なものよりも大きい視角でより高いコントラストを維持できる。

要求される光学補償の種類は、使用する表示装置の種類に左右される。標準的なブラック表示装置 (black

display) では、ツイストネマチックセル (twisted nematic cell) が偏光子 (それらの透過軸は相互にかつ該セルの裏 (すなわち、見る者から離れているセルの側) の液晶のディレクター (director) の配列に対して平行である) の間に置かれる。非励起状態 (電圧がかけられていない状態) では、バックライトからの正常な入射光は第1の偏光子で偏光され、セルを通過する間に、その偏光方向がセルのツイスト角によって回転される。ツイスト角は  $90^\circ$  に設定され、従って、光はアウトプット偏光子によってブロックされる。照らせるべき表示装置の部分に電圧を選択的にかけることによって、パターンが表示装置上に描かれる。

しかしながら、大きい角度で見ると、標準的なブラック表示装置の暗い (非励起) 領域は、このような角度で液晶層を通過する光に関する角度依存リターダント効果のため、すなわちオフノーマル入射光が偏光の角度依存変化を感知するため明るくなる。ツイストセルのものと同様の光学シンメトリーを有するが、その効果を逆転させる補償エレメントを使用することによってコントラストを回復できる。1つの方法は、アクティブ (active) 液晶層の次に逆のヘリシティーのツイストセルを設けることである。他の方法は、1以上のA-プレートリターダー補償装置 (A-plate retarder compensator) を使用することである。これらの補償方法は、補償エレメントがツイストネマチック

クセルと光学的シンメトリーを分配することにより働く。これらは両方とも、正常な光の伝播方向に対して直角の異常軸を有する一軸複屈折性物質である。これらの補償のための試みは、要求される光学的シンメトリーをもつ物質の入手容易性のため広く利用されている。逆転ツイストセルは液晶を使用し、A-プレート

リターダーはポリビニルアルコールの如き重合体の延伸 (stretching) によって容易に製造される。

これら補償技術の有効性にもかかわらず、標準的なブラック作動モードとの組合せでは、この試みも欠点がある。標準的なブラック表示装置の出現 (appearance) はセルギャップに非常に敏感である。その結果、均一な暗の出現を維持するためには、液晶セルを非常に厚いものとする必要があるであり、その結果、液晶の応答時間が許容されないほど長いものとなる。さらに、逆ツイスト補償技術は、光学列 (optical train) への第2の液晶セルの挿入を要求し、表示装置に対してコスト、重量及び嵩が求められる。これらの理由のため、これらの欠点を回避するため、標準的なホワイト表示装置 (white display) を補償することが非常に望まれている。

標準的なホワイト表示装置の形態では、 $90^\circ$  ツイストネマチックセルが交叉する偏光子の間に配置され、そのため、各偏光子の伝達軸は、近接するセルの領域における液晶分子のディレクター配向に平行である。

これは、標準的なブラック表示装置のものとは明及び暗を逆転させる。標準的なホワイト表示装置では、非励起 (電圧がかけられていない) 領域は明を出現させ、励起された領域は暗を出現させる。大きい角度で見た際、見かけ上暗の領域が明を出現させる問題が生ずるが、その理由は難しく、その補正には、異なる種類の光学補償エレメントが必要である。励起された領域では、液晶分子はかけられた電界と整列する傾向にある。この整列が完全であるとすれば、セル内のすべての液晶分子は基板ガラスに対して正常な長い軸を有するはずである。この配列 (ホメオトロピック (homeotropic) 配置として公知) は、正の複屈折性C-プレート (C-plate) の光学的シンメトリーを示す。励起された状態では、標準的なホワイト表示装置は、正常な入射光に対して異方性を示し、交叉する偏光子によってブロックされる。

ホメオトロピック液晶層はオフノーマル光に対して等方性を示さないため、視角によるコントラストのロスを生ずる。オフノーマル角度で向けられた光は、層の複屈折性のため、2つのモードで伝播する。この際、これらモードの間で相の

遅延があり、この遅延は光の入射角によって増大する。この相の入射角に対する依存性は、偏光状態に楕円率を導入し、ついで第2の偏光子によって不完全に区別され、わずかなもれを生ずる。C-プレートシンメトリーのため、複屈折は方位角依存性をもたない。必要なものは、明らかに、C-

プレートシンメトリーであるが、負の複屈折性 ( $n_{11} > n_1$ ) を有する光学補償エレメントである。このような補償装置は、液晶層によって生じたものと符号が逆の相遅延を導入し、これによって、元の偏光状態に回復し、光がアウトプット偏光子によってブロックされることを可能にする。

この技術は、所望の光学的シンメトリーを有するC-プレート補償装置を形成することが困難又は不可能であったため、過去には利用されていなかった。負のC-プレート光学的シンメトリー及び所望の均一性を有する大きい面積のフィルムを得るために重合体を延伸し又は圧縮する方法が見出されておらず、またサファイヤの如き負の複屈折性結晶から補償装置を形成することも可能ではなかった。補償装置が有効なものであるためには、このようなプレートの相リターダーが液晶の相リターダーと同程度でなければならず、液晶の相リターデーションの変化と同じ率で視角によって変化しなければならないであろう。これらの制限は、ネガティブプレートの厚さが  $10\ \mu\text{m}$  程度であり、これより、正しい（負の）複屈折性を有する極めて薄いプレートの研磨 (polishing) を要求する一方で、プレートの表面が平行のままであることを確保する必要があるため、かかる試みを実行することは非常に困難であることを意味する。このような表示装置はサイズが比較的大きいため、十分なサイズの負の複屈折性結

晶の入手も非常に困難であろう。交叉A-プレート補償装置を利用する補償技術も提案されている。しかしながら、かかる配置は、方位角 (C-プレート) シンメトリーをもつ補償装置を製造できない。これらの困難性のため、当分野における傾向は、仮に適切な補償装置が利用できたとして、標準的なホワイトタイプの優れた品質の表示装置を製造できるとしても、標準的なブラック表示装置に依存していた。

補償装置の製造における従来の試みは、たとえば米国特許第5,138,474号（富士写真フィルム株式会社）に記載されており、その技術は、必要な負の複屈折性を付与するためにフィルムの延伸を行うものである。補償装置は、リターデーションの関数( $R_e$ )（フィルムの複屈折率( $\Delta n$ )とフィルムの厚さ( $d$ )の積として定義される)である視角依存性を改善することを意図するものである。視角は、液晶セルと偏光シートとの間に、実質的に正常方向の光学軸を有するフィルム、さらに詳述すれば、負の固有複屈折率を有する二軸延伸フィルム及び正の固有複屈折率を有する一軸延伸フィルムの積層フィルムを挿入することによって改善される。正の固有複屈折率を有する延伸フィルムを調製する際に使用される重合体の好適な例としては、ポリカーボネート、ポリアリーレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリア

リルスルホン、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロース及びたとえば溶液鋳造法によって調製される高い固有複屈折率を有するポリアリーレート及びポリエステルがある。

負の固有複屈折率延伸フィルムの好適な例としては、スチレン重合体、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、アクリロニトリル重合体及びメタクリロニトリル重合体があり、固有複屈折率の大きい絶対値、透明性及び溶液鋳造法によってフィルムに加工される際の容易性の観点からポリスチレン重合体が最も好適である。

しかしながら、これまでのところ、必要な配向を導入するために物理的な重合体フィルムの延伸に頼る必要なく負の固有複屈折性フィルムを製造する方法になお欠けている。必要な配向及び光の拡散を増大させる配向された領域を達成するための重合体フィルムの物理的延伸は、特にフィルムの均一性に関して達成が困難である。肉眼レベルではフィルムは表面的に均一に見えるが、顕微鏡レベルでは均一ではない。現在までのところ、顕微鏡レベルで均一な自己配向性、本質的に面内(in-plane)配向された負の固有複屈折性フィルムは存在しない。

#### 発明の要約

本発明によれば、フィルムの鑄造に使用される際に自己配向プロセスを受けて、これにより、重合体のバ

ックボーンが多少フィルム表面と平行に整列するようになるリジッドロッドバックボーンを有する新規の種類の可溶性重合体が提供される。この面内配向の結果、フィルムは負の複屈折性を発揮する。

本発明の他の目的は、ポリエステル、ポリアミド、ポリ(アミド-イミド)及びポリ(エステル-イミド)のバックボーンのリニアリティー (linearity) 及び剛性 (rigidity) を変化させることによって面内配向の度合、これにより、負の複屈折率の度合を制御できることを教示することにある。

本発明のさらに他の目的は、重合体バックボーンのリニアリティー及び剛性を増大させることによって、面内配向及びこれに伴う負の複屈折率を増大させることができ、これとは逆に、重合体バックボーンのリニアリティー及び剛性を低減させることによって、負の複屈折率を低減できることを教示することにある。

本発明のさらに他の目的は、0.2を越える負の複屈折率を発揮する薄い重合体フィルムの調製を教示することにある。

本発明のさらに他の目的は、本質的に非複屈折性である薄い重合体フィルムの調製を教示することにある。

本発明の他の目的は、ポリエステル、ポリアミド、ポリ(アミド-イミド)及びポリ(エステル-イミド)のバックボーンのリニアリティー及び剛性を調節することによって、重合体フィルムの負の複屈折率の度合

を0と0.2以上の値との間に制御できることを教示することにある。

本発明の他の目的は、無毒性の有機溶媒、好ましくはケトンとエーテルとの混合溶媒に溶解し、たとえばスピンコーティングによって薄いフィルム (負の複屈折性を発揮する) を形成できるホモ重合体及び共重合体を提供することにある。

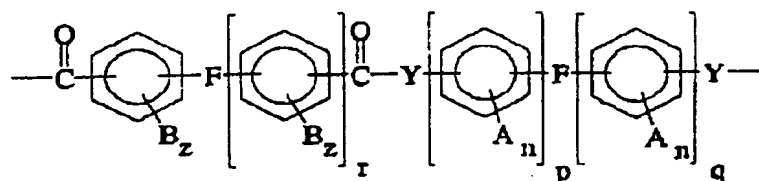
本発明のこれらの及び他の目的は、図面、詳細な説明及び請求の範囲から明白になるであろう。

#### 図面の簡単な説明

本発明は、特定の部材における物理的形態及び部材の配置をとりうるが、その具体例について、明細書に詳細に説明すると共に、その一部を構成する添付図面に示す。図中、図1は、ツイストネマチック、透過タイプの液晶表示装置の断面概略側面図であり；図2は、図1に示す表示装置の多層部分の拡大図であり；図3は、他の液晶表示装置の斜視図であり；図4は、アクティブ及びパッシブ（passive）の両表示領域を有する表示装置を示す図であり；図5は、図4の表示装置で使用される液晶セルを示す図であり；図6は、図5の表示装置の液晶セルと組合せて使用されるマスクを示す図であり；図7は、液晶表示装置（LCD）の各構成成分の分解斜視図であり；図8は、図4、5、6及び7における凡例によって示される色に関する色チャートである。

#### 発明の詳細な説明

本発明のリジッドロッド重合体は、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステリイミド及びポリアミドイミド、及びこれらの共重合体でなるクラスから選ばれる。特に、ポリアミド及びポリエステルの繰返し単位は、一般式（I）

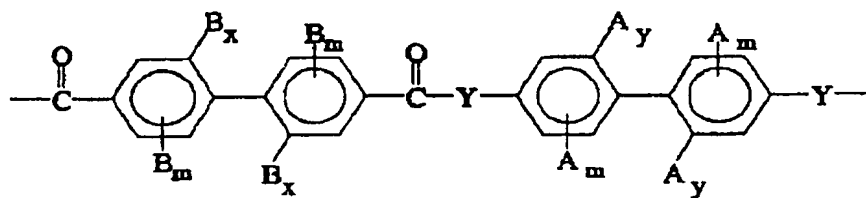


〔式中、Fは、共有結合、C<sub>2</sub>アルケニル基、ハロゲン化C<sub>2</sub>アルケニル基、CH<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（ここで、Xは、ハロゲン（すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素）又は水素である）、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（ここで、Rは、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基である）、又はN(R)基（ここで、Rは前記と同意義である）でなる群から選ばれる基であり、さらに、Fはカルボニル官能基又はY基に対してメタ位又はパラ位にあり；Bは、ハロゲン、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基（ここで、フェニル環上の置換基としては、ハロゲン、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基及びこれらの組合せがある）でなる群から選ばれるものであり；nは0～4の整数であり；zは0～3の整数で



あり；Aは、水素、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1-3</sub>のチオアルキル基、OR（ここで、Rは前記と同意義である）のアルコキシ基、アリール基又は置換アリール基（たとえば、ハロゲン化アリール基）、C<sub>1-9</sub>アルキルエステル基、C<sub>1-12</sub>アリールエステル基又はその置換誘導体、C<sub>1-12</sub>アリールアミド及びその置換誘導体でなる群から選ばれるものであり；pは0～3の整数であり（ここで、pが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；qは1～3の整数であり（ここで、qが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；rは0～3の整数であり（ここでpが1より大である場合、ベンジル又は置換ベンジル基の間の結合基はFである）；及びYはO及びNHでなる群から選ばれるものである］で表される。

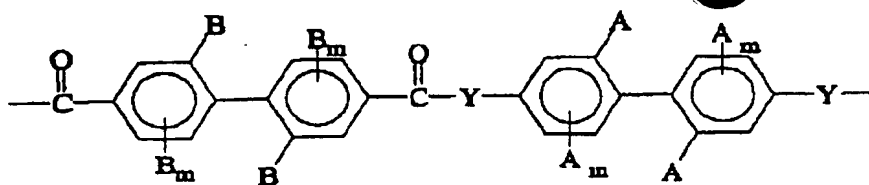
好適な1具体例では、r及びqは1であり、ビフェニル環系の少なくとも1つは2及び2'位で置換されており、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は一般式(II)



（式中、各基は前記と同意義であり、ただし、Fはカ

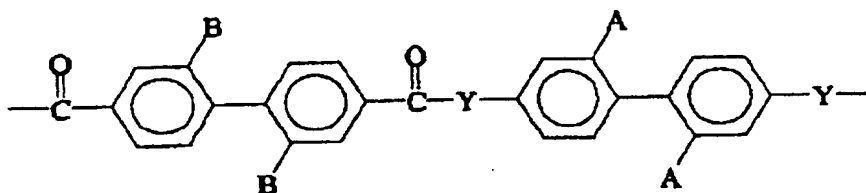
ルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり、mは0～3、好ましくは0～2の整数であり、さらにx及びyは0～1の整数であり、ただし、x及びyが共に0であることはない）に示されるように表される。

本発明のより好ましい具体例では、ビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、ポリアミド及びポリエステルの繰返し単位は一般式(III)



(式中、各置換基は前記と同意義であり； $m$ は0～2の整数である) に示されるように表される。

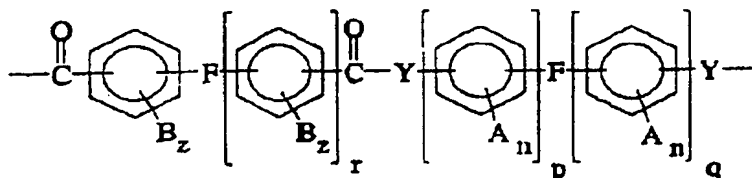
本発明の最も好適な具体例では、ビフェニル環系は、それぞれ、ただ1対の置換基を有しており、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は一般式 (IV)



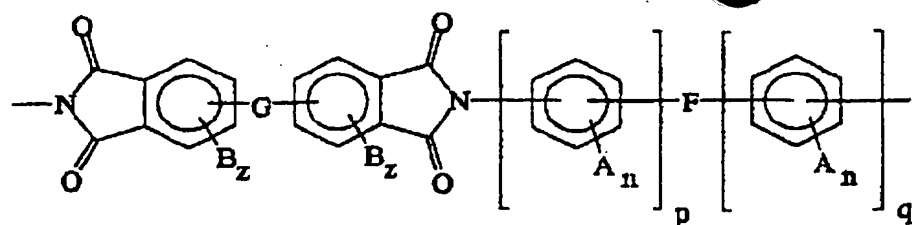
に示されるように表される。

上述の検討はポリアミド及びポリエステルについてのものであるが、本発明をこれらに限定する必要性は

全くない。事実、ポリ(アミドーイミド)及びポリ(エステルーイミド)を含む重合体のクラスも、同等に、満足できる態様での実施が予測される。特に、ポリ(アミドーイミド)(本発明の範囲内に含まれる)は、2価の酸 (diacid) とジアミン又は2価の酸とジオールの反応生成物 (これにより、一般式 (I))

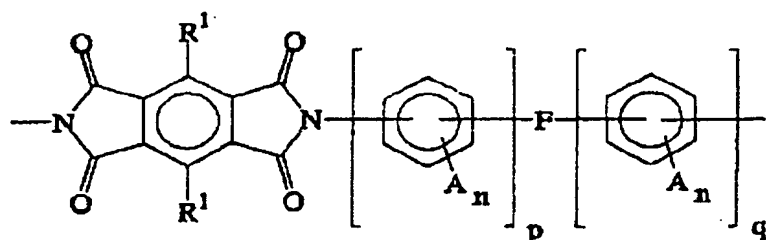


(式中、各基は前記と同意義である) に示されるポリアミド又はポリエステル繰返し単位を生成する)、及びジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物 (これにより、一般式 (V))



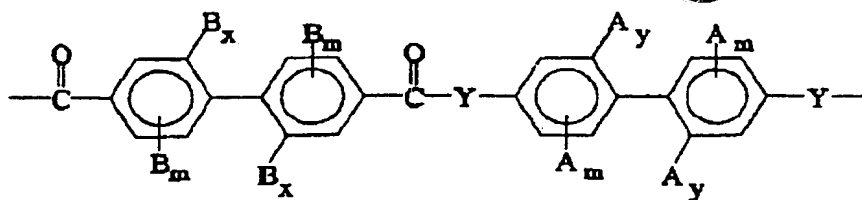
〔式中、各基は前記と同意義であり；さらに、Gは、共有結合又は結合、 $\text{CH}_2$ 基、 $\text{C}(\text{CX}_3)_2$ 基（ここで、Xはハロゲン（すなわち、フッ素、塩素、ヨウ素及び臭素）又は水素である）、CO基、O原子、S原子、 $\text{SO}_2$ 基、 $\text{Si}(\text{R})_2$ 基（ここで、RはC<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基である）、又はN(R)

基（ここで、Rは前記と同意義である）でなる群から選ばれるものであり；さらに、Gはカルボニル官能基に対して $\gamma$ 又は $\delta$ 位にある〕に示されるポリイミド繰返し単位を生成する）又はジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物（これにより、一般式（VI）



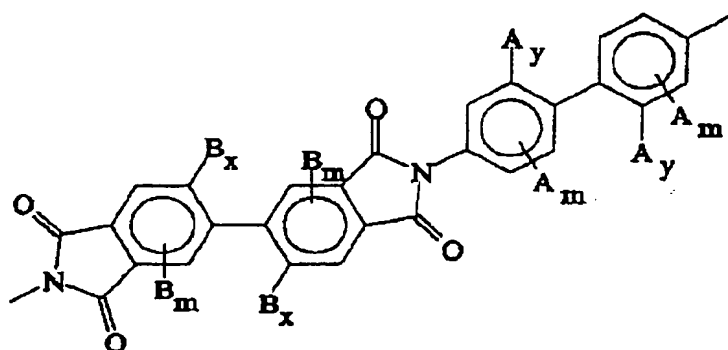
〔式中、 $\text{R}^1$ は、H、フェニル基、アルキル化フェニル基（ここで、アルキル基はC<sub>1-20</sub>ハロゲン化フェニル基、C<sub>1-20</sub>アルキル基及びC<sub>1-20</sub>ハロゲン化アルキル基から選ばれる）でなる群から独立して選択される置換基である〕に示されるように表されるポリイミド繰返し単位を生成する）である。

好適な具体例では、r及びqは1であり、ビフェニル環系の少なくとも1は2及び2'位で置換されており、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は、一般式（II）



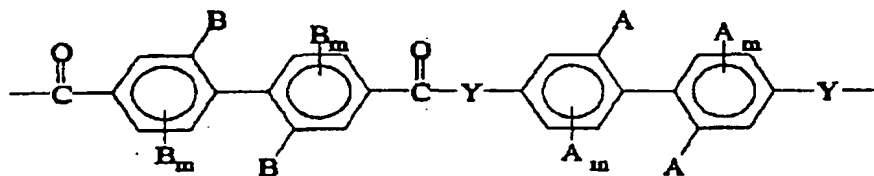
[式中、各基は前記と同意義であり、ただし、Fはカ

ルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり及びmは0～3、好ましくは0～2の整数であり；さらに、x及びyは0～1の整数であり、ただし、x及びyの両方が0となることはなく、ビフェニル環系の少なくとも1は2及び2'位で置換されており、これにより、ポリイミド繰返し単位の繰返し単位は、一般式 (VII)



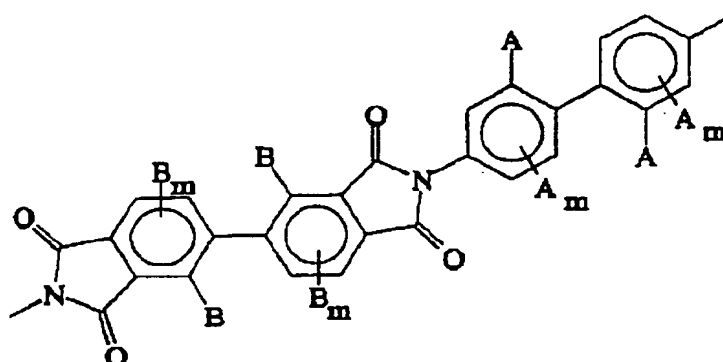
(ここで、x及びyは前記と同意義である) に示されるように表される] に示されるように表される。

本発明のより好適な具体例では、ビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は一般式 (III)



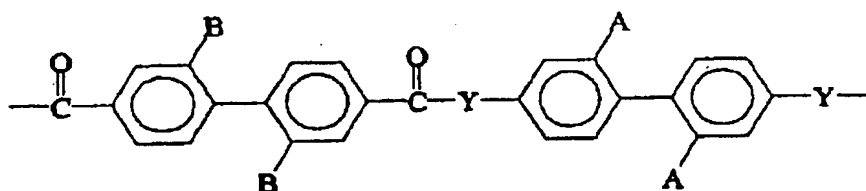
(式中、各置換基は前記と同意義である) で表され；

ポリイミド繰返し単位は2及び2'位で置換されており、これにより、一般式(VIII)

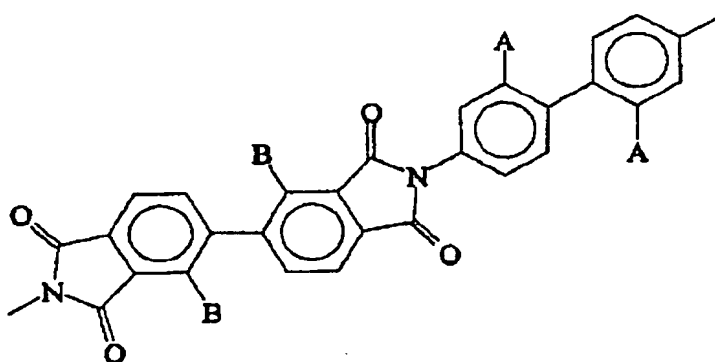


で表される。

本発明の最も好適な具体例では、ビフェニル環系は、それぞれ、ただ1対の置換基を有し、これにより、ポリアミド及びポリエステル繰返し単位は一般式(IV)



に示されるように表され；ポリイミド繰返し単位は一般式(IX)



で表される。

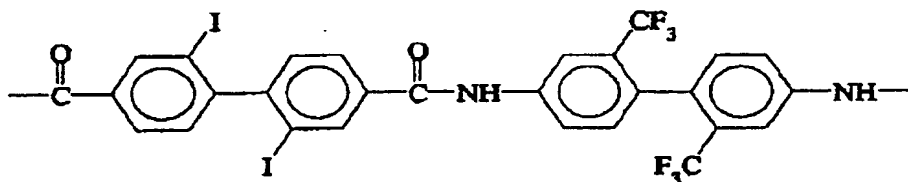
#### 実施例

本発明は、有機溶媒中に溶解するリジッドロッド重合体の調製を開示する下記

の実施例（これらの実施例は説明のためのものであって、本発明を限定するものではない）を参照することにより、さらに良好に理解されるであろう。

### 実施例 1

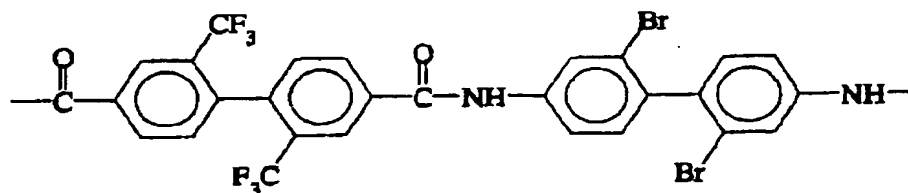
2, 2' - ジヨード - 4, 4' - ビフェニルジカルボニルクロリド及び 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニルのホモポリアミドの調製



下記の量の反応体を、機械的攪拌機、窒素導入管及び  $\text{CaCl}_2$  乾燥管を具備する 100ml の四頸フラスコに加えた：LiCl 2.49 g、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル 0.9616 g (3.0ミリモル)、NMP 30ml 及びテトラメチル尿素 35ml。混合物を、固状物質のすべてが溶解されるまで 40℃で攪拌した。ついで、溶液を -5℃に冷却し、この溶液に 2, 2' - ジヨード - 4, 4' - ビフェニルジカルボニルクロリド 1.5927 g (3.0ミリモル) を添加した。混合物を 0℃で 1 時間攪拌し、つづいて 75℃に温めた。この温度を 18 時間維持した。溶液を周囲温度に冷却し、氷水 1 l 中に注加した。得られたポリアミドを濾過し、水で 2 回洗浄し、つづいてメタノールで洗浄し、最後に 90℃で 18 時間乾燥させた。

### 実施例 2

2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ビフェニルジカルボニルクロリド及び 2, 2' - ジブromo - 4, 4' - ジアミノビフェニルのホモポリアミドの調製

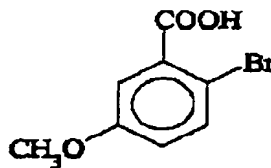


下記の量の反応体を、機械的攪拌機、窒素導入管及び  $\text{CaCl}_2$  乾燥管を具備する 100ml の四頸フラスコに加えた：LiCl 2.40 g、2, 2' -ジブロモ-4, 4' -ジアミノビフェニル 1.1630 g (3.4ミリモル)、NMP 30 ml 及びテトラメチル尿素 30 ml。混合物を、固状物質のすべてが溶解されるまで 40°C で攪拌した。

ついで、溶液を -5°C に冷却し、この溶液に 2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ビフェニルジカルボニルクロリド 1.4114 g (3.4ミリモル) を添加した。混合物を 0°C で 1 時間攪拌し、つづいて 75°C に温めた。この温度を 18 時間維持した。溶液を周囲温度に冷却し、氷水 1 l 中に注加した。得られたポリアミドを濾過し、水で 2 回洗浄し、つづいてメタノールで洗浄し、最後に 90°C で 18 時間乾燥させた。

### 実施例 3

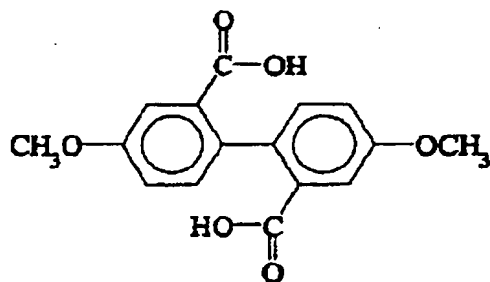
#### 2-ブロモ-5-メトキシ安息香酸の調製



機械的攪拌機及び冷却器を具備する三頸フラスコに、アニス酸 100 g 及び氷酢酸 600 ml を加えた。ついで、酢酸 300 ml 中に臭素 106 g を含む溶液を添加し、つづいて水を添加した。混合物を加熱して沸騰させ、その後、冷却した。細かい針状結晶として 2-ブロモ-5-メトキシ安息香酸約 130 g が得られた。

### 実施例 4

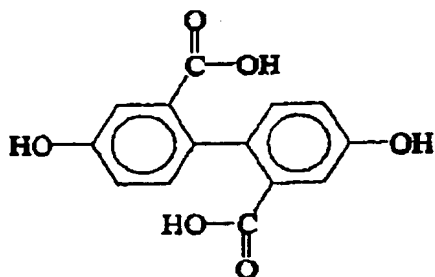
#### 4, 4' -ジメトキシジフェン酸の調製



2-ブロモ-5-メトキシ安息香酸130 g、メタノール 400m l 及び硫酸 9 m l の溶液を4時間加熱還流した。回転蒸発により系からメタノールを除去した。エーテルを使用して油状残渣を溶解させ、得られた溶液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。残留するエーテルを回転エバポレーターで留去して油性-白色粉末様化合物を得た後、これを NMP 100m l 中に溶解させた。この溶液を、機械的攪拌機及び冷却器を具備しかつ活性化した銅ブロンズ 60 g を収容する 500m l の三頸フラスコに加えた。混合物を4時間加熱還流し、熱時濾過した。濾液を冷却させた後、多量の水に注加したところ、黒色沈殿が得られた。沈殿物を 5 N NaOH 水溶液 500m l に溶解させ、6時間加熱還流し、つづいて濾過し、HCl で中和した。形成された沈殿物を濾過によって集め、活性炭を含有するエタノール/水混合物から再結晶させ、4,4'-ジメトキシジフェン酸 60 g を得た。

#### 実施例 5

##### 4,4'-ジヒドロキシジフェン酸の調製



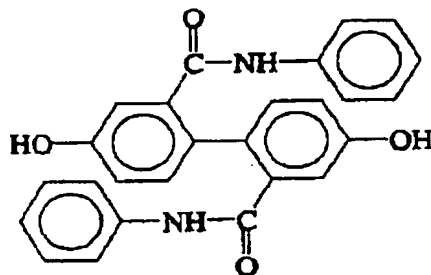
次の反応体、すなわち 4,4'-ジメトキシジフェン酸 9.06 g、氷酢酸 100m l 及び 48% HBr 50 g を 12 時間加熱還流した。大部分の溶媒を留去した後、水



を加え、溶液を加熱して固状残渣を溶解させた。活性炭を使用して溶液を脱色し、冷却させたところ、白色の4,4'-ジヒドロキシジフェン酸7.5gが得られた。

#### 実施例 6

2,2'-ビス(フェニルカルボキシアミド)ビフェニル-4,4'-ジオールの調製



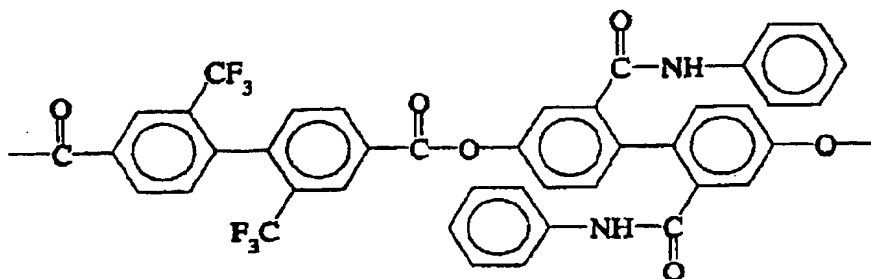
4,4'-ジヒドロキシジフェン酸 (5.56 g) を硫酸数滴を含有する無水酢酸 20 ml 中に溶解させ、60℃で30分間加熱した。得られた溶液を水300 ml 中に注加したところ、白色の沈殿が生じ、これを濾過し、

乾燥し、さらに精製することなく使用した。4,4'-ジアセトキシジフェン酸を塩化チオニル 40 ml 及び DMF 数滴と共に6時間加熱還流させた。塩化チオニルを留去することによって油状生成物が得られ、これにクロロホルム 50 ml ピリジン 8 g 及びアニリン 10 g を添加し。溶液を周囲温度で8時間攪拌した後、クロロホルム 200 ml を添加した。得られた溶液を水で2回洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた。回転エバポレーターでクロロホルムを回収し、油状生成物を 2 N NaOH 水溶液 50 ml と共に加熱還流させた。アルカリ性溶液を HCl で中和した。生成した沈殿物を集め、乾燥し、メタノールから再結晶させたところ、2,2'-ビス(フェニルカルボキシアミド)ビフェニル-4,4'-ジオール～5 g を得た。

#### 実施例 7

2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジフェニルジカルボニルクロリド及び2,2'-ビス(フェニルカルボキシアミド)ビフェニル-4,4'-ジオール

## ールのホモポリエステルの調製



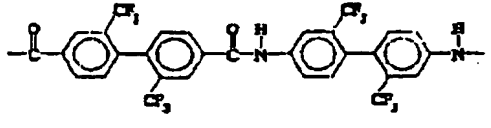
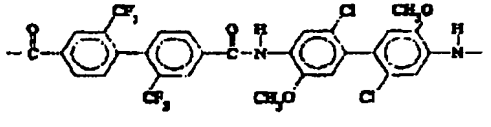
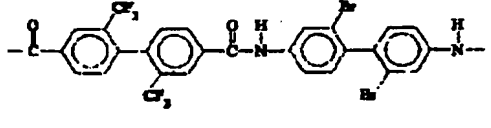
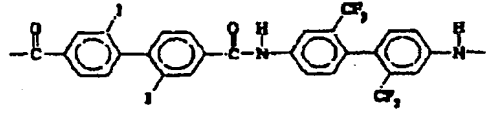
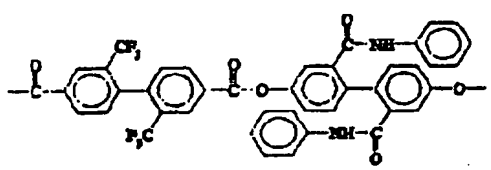
機械的攪拌機及び窒素入口を具備する100m l の三頸フラスコに、2, 2' -ビス(フェニルカルボキシアミド)ビフェニル-4, 4' -ジオール 1.5256 g (3.59ミリモル)、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ビフェニルジカルボニルクロリド 1.4920 g (3.59ミリモル)、1, 1', 2, 2' -テトラクロロエタン30m l 及びピリジン2m l を窒素下で導入した。溶液を100℃で24時間攪拌及び加熱した。ついで、溶液を室温に冷却させ、メタノール500m l 中に注加した。得られた繊維状の沈殿物を濾過によって集め、メタノールによりクロロホルムから再沈殿させ、さらに1回水により DMF から再沈殿させた。

特に、表1は、複屈折のための必要な配向を行うために一軸又は二軸延伸に頼る必要なく、負の複屈折性フィルムを調製するために使用される各種のリジッドロッド重合体及び共重合体を示す。実施例1及び2に記載の調製技術は表中の初めの4種について使用され、実施例3～7表中の最後のものについて使用される。

。

表 1

## 負の複屈折性フィルム

繰返し単位	$n_x$	$n_y$	$\Delta n$
	1.574	1.506	0.068
	1.633	1.566	0.077
	1.635	1.578	0.057
	1.658	1.595	0.063
	1.609	1.574	0.035

## 考察

溶解性に対する構造の影響と関連する広い一般性は不可能ではあるが、試みの多くは、(1)バックボーンにおけるフレキシブル又は非対称性、熱安定性結合の

組込み；(2)重合体のバックボーンに沿った大きい極性又は非極性置換基の導入；及び(3)重合体バックボーンを通してのシンメトリー及び繰返しの規則性の分断を含むものであった。2及び2'位における置換基の使用により、固体状態で良好には固まらないねじれた重合体バックボーンが形成される。

さらに、フィルムの形成は当分野において公知であり、たとえば、溶媒中に1つのポリイミドを含む約2～12重量%の溶液を調製し、その後、前記溶液を濾過し、たとえばドクターブレードによって基板上で薄いフィルムを鑄造し、溶媒を蒸発させる工程を包含するものであるか、又は500～2000rpmでのスピニング技術によるものである。当分野では他の技術も公知であることが認められる。

上述のフィルム形成法で使用される有効な溶媒の代表的なものとしては、少なくともフェノール系、好ましくは極性非プロトン性溶媒、最も好ましくはケトン及びエーテルがある。示したリストは、本発明に適用可能な多くの他の溶媒を単に説明するだけのものである。

代表的には、フィルムを、減圧下、～80℃で1時

間乾燥し、～100℃でさらに2時間傾斜させておき、つづいて、サンプルを～150℃でさらに5時間加熱する。上述の説明を目的とする実施例で使用した時間及び温度は合成するリジッドロッドポリエステル、ポリアミド、ポリ(エステルイミド)又はポリ(アミドイミド)の組成に左右されることは当分野で公知であり、これに応じて条件が調節される。

#### 液晶補償器

図1は、米国特許第5,196,953号の教示に従って構成したツイストネマチック、透過タイプの標準的なホワイト液晶表示装置(LCD)の断面概略側面図であり、この液晶表示装置を参照して述べる。該表示装置は、偏光子層52及び検光子層46を包含し、これらの間に、ネマチック相の液晶物質でなる液晶層44が配置されている。偏光子及び検光子は、符号48(図面の平面において偏光方向を表す)及び41(図面の平面に対して直交する偏光方向を表す)によって示されるように、標準的なホワイト表示装置の場合には、偏光方向が相互に90°とな

るように配向される。第1の透明な電極15及び第2の透明な電極14が液晶層の向い合う表面に近接して配置されており、電源16によって液晶層を横切って電圧がかけられる。さらに、液晶層は1対のガラス板18及び20の間にはさまれている。ガラス板18及び20の内表面（液晶層44に最も近い）は、たとえばバフ研磨によって物理的に

処理される。基板22及び24は表示装置の上述の層に対する支持構造を提供する。

LCD の分野で公知のように、液晶層の物質がネマチック相であり、板18及び20の内表面（層44と近接する）がバフ研磨されかつバフ研磨された方向が直交するように配向される際には、液晶物質のディレクター  $n$  は、電位が全くかけられない状態では、該層の板18に最も近い部位から板20に近接する第2のメジャー表面までの領域において、バフ研磨方向と整列する傾向にある。その結果、電界がかけられていない場合には、入射偏光の偏り方向は、液晶層を通過する間に90°回転されるであろう。ガラス板及び液晶層が交叉する偏光子（たとえば、偏光子48及び検光子41）の間に置かれる際には、偏光子48によって偏光されかつ表示装置を横切る光（たとえば光線26によって示される）は、検光子41の偏光方向と整列し、従って、検光子を通過する。しかしながら、電極18及び20に十分な電圧がかけられる際には、かけられた電界は、液晶物質のディレクターが電界に対して平行に整列する傾向となる原因となる。液晶物質がこの状態にある場合には、偏光子48によって通過された光（たとえば光線28で示される）は検光子41によって分別される。このようにして、励起された1対の電極は表示装置の暗領域を作り、一方、電界に供されない表示装置の光通過領域は照された領域を作る。

LCD の分野で公知の如く、このようにして文字数字情報又は図形情報を表示するため、選択された組合せで活性化される電極の適切なパターンを利用できる。

広い範囲の視角にわたって液晶表示装置の表示特性を増大させるために、表示装置において、偏光子層と検光子層との間に多層形の薄いフィルムでなる補償器

30が配置される。補償器は、第2の屈折率を有する第2のシリーズの層と交互の第1の屈折率を有する第1のシリーズの層を包含する。第1及び第2の屈折率の値は、第1及び第2のシリーズにおける層の厚さと共に、多層の相リターデーションが液晶層の相リターデーションと程度の点で等しいが、符号の点では逆となるように選択される。多層30の拡大図が図2の断面側面図に示されている。この図は、第1の厚さ $d_1$ を有する第1のシリーズの層32、34、36、・・・及び第2の厚さ $d_2$ を有する第2のシリーズの層38、40、42、・・・を示す。薄い光学フィルムの分野における当業者が認識できるように、本発明の概念を効果的に説明するため、多層の中央部に点線によって示したように、層の厚さが実際の寸法に較べて誇張されている。

ここで説明した好適な具体例は、第1及び第2の光学材料を包含してなる交互の2つのシリーズの層を有する多層形補償器を含んでいるが、当業者であれば、この多層形補償器の概念を、特定の物質の異なる層が

厚さの点で変化する多層と同様に、3種以上の材料の周期的な層構造を含むより複雑な多層に任意に適用できることが認められるであろう。さらに、本発明の概念は、透過タイプの液晶表示装置と同様に、反射タイプに適用可能である。

これまで認識されていなかった点は、補償器30において、負の複屈折性の薄いフィルム層の組成が本発明の重合体（所望の負の複屈折率に応じてカスタムメイドされ、所望の配向を達成するに当たり延伸の利用に頼る必要なく、さらにサファイアの如き無機の複屈折性結晶で構成される必要がない）でなることである。

本発明から利益を受ける他のタイプの液晶表示装置はスーパーツイストネマチックセルであり、このセルは、簡単な多重化によってアドレスされることが可能になり、これにより、アクティブマトリックスのアドレッシングに関連する費用及び製造の困難性を回避できる電圧応答特性を発揮する。スーパーツイスト配置は、ネマチック液晶物質にキラル添加剤（セルに総ツイスト  $270^\circ$  を与える）をドープすることによって達成される。スーパーツイストネマチックセルは、代表的には、標準的なブラック配置（標準的なブラック表示装置について上述の補償

技術をしばしば使用する)で使用される。しかしながら、かかるセルは標準的なホワイトモードでも作動され、このような標準的なホワイトスーパーツイスト表示装置も、表示の増大の面

で本発明の多層補償器の追加によって利益を受ける。さらに、本発明の補償スキームは、その作動の一部としてホメオトロピカル的に整列した状態 (homeotropically aligned state) を使用する各種の液晶表示装置に広く適用可能である。他の種類の液晶表示装置 (たとえば、強誘電型 (ferroelectric)) は、C-軸シンメトリーを発揮する整列した状態において、表示のより広い範囲を獲得することによって本発明により改善される。

本発明の他の具体例において、図3は、米国特許第5,138,474号の教示に従って構成した液晶表示装置 (LCD) の斜視図であり、この液晶装置を参照して述べる。この表示装置は、液晶セル10及びそれぞれ正及び負の固有複屈折率を有するフィルム7、8を包含し、これらが2枚の偏光シート1、9の間に向い合う形で配置されている構造を有する。さらに、液晶セル10は、2枚の基板2、6、2つの透明な電極3、5及び電極の間に保持された液晶層4を包含し、液晶セルと見る者の側に設けられた偏光シート9との間にフィルムが挿入されている。

再度述べれば、以前のように、負の固有複屈折性の薄いフィルム層は、負の固有複屈折率を有する重合体の少なくとも1の一軸延伸フィルムである必要はない。むしろ、負の複屈折性の薄いフィルム層は、本発明の重合体 (所望の負の複屈折率に応じてカスタムメイド

され、所望の配向を達成するに当たり延伸の使用に頼る必要がない) でよい。

本発明はアクティブマトリックス表示装置に焦点を合わせているが、本発明をこれに限定する必要性はない。事実、本発明は、アクティブ及びパッシブ表示領域 (アクティブ領域は、代表的には、二色 (dichroic) 又は他の液晶の選択的励起によって表され、パッシブ領域はマスクによって作られる) の両方を有する液晶表示装置に等しく適用される。アクティブ及びパッシブ領域の両方を有する表示装置のセルの代表的な1例は、Litton Systems, Inc. に付与された米国特許

第5, 130, 827号に開示されたものであり、これを参照する。アクティブ及びパッシブマトリックス部材の他の説明は、米国特許第5, 128, 782号に見られ、これを参照する。十分なアクティブ表示領域を組込んだ表示装置も本発明の一部である。

米国特許第5, 130, 827号において検討され、図4に示しているように、アクティブ及びパッシブ表示領域を有するLCDは、一般に参照符号70で示される。この表示装置は、アーチ形の固定エレメントバーグラフセクション (arcuate fixed element bar graphsection) 72及びデジタルリードアウトセクション73を包含し、これらはいずれもアクティブマトリックス表示装置である。この表示装置は、さらに、パラメーター確認インディシア (parameter identification indicia) 74、測定インディシアのパラメーターユニット76及びバーインディシア78を包含し、これらはいずれもパッシブである。図示した特殊な表示装置は、エンジンのインレットタービン温度 (ITT) (°C) の表示を与える。温度の変化につれて、アーチ形のバーグラフセクション72及びデジタルリードアウトセクション73は、正確な温度表示を与えるため、必要に応じて変化することが理解されるであろう。パッシブ表示部分74、76及び78は変化しない。表示装置のアクティブ部分72及び73及びパッシブ部分74、76及び78は、図7において最もよく見られるように、裏側の光源によって照らされる。

図5において、LCDセルは一般に参照符号80によって示される。当分野で公知のように、セルは、前方ガラス板81及び後方ガラス板82でなる（図7において最もよく見られる）。板81及び82は相互に離れており、2つの板の間の密封ビーズ83は閉じられた腔84を形成する。腔84は二色液晶混合物が充填されており、アーチ形のバーグラフパターン内に複数の電極86が配置されており、一方、3つの数字「8」のパターン内に第2の複数の電極88が配置されている。使用に当たって、電極86はトレース (trace) 87の手段によって励起されてITTのアーチ形バーグラフリードアウトを与え、電極88はトレース89の手段によって励起されてITTの数字によ



るデジタルリードアウトを与える。二色液晶は腔84内に閉込められ、表示装置の全面積よりも実質的に小さいアクティブ領域を作る。

表示装置の残りの部分は、表示装置の全面積の実質的な一部であるパッシブ領域91である。パッシブ領域は、二色液晶を含まない表示装置の領域と定義される。表示装置の周辺の周りに第2の密封ビーズ93が設けてあり、第2の腔94を提供するように前方及び後方ガラス板81及び82を共に固定させる。特定の例では、インデックスマッチング流体(index match-ing fluid)の領域及び2つの密封ビーズ83及び93(しばしば透明である)の領域の両方において出現が均一である表示装置を提供するためには、第2の腔94にインデックスマッチング流体を充填することが望ましい。しかしながら、第2の腔94におけるインデックスマッチング流体の使用は任意であり、望まれる場合には省略される。他の具体例では、第2の腔94に着色した光透過性流体を充填し、表示装置のパッシブ部分に色を付与することもできる。

図6は、図5のLCDセルと共に使用されるマスク(一般に参照符号100で示される)を示す。マスクは、方形のカットアウト101、アーチ形のカットアウト102、インディシアマーキング74、76及び78、及び不透明なバックグラウンド部分106からなる。カットアウト101及び102は、マスク100が図7に示す

LCDセルの前方ガラスに対して配置される際、それぞれ、当該セル80のエLEMENT88及びアーチ形のバーグラフELEMENT86(図5)と対応するように位置する。インディシアマーキング74、76及び78は、閉じられた腔84の周辺を越えて表示装置のパッシブ領域と対応する。トレース87及び89のいくつか又はすべてがマスクのインディシアマーキング74、76及び78と対応するが、トレースは当分野で公知のように透明である。従って、裏側の光源111からの光は表示装置のパッシブ領域を通過でき、インディシア部分74、76及び78を照らすことができる。マスクのインディシアは要求に応じて透明のままであるか、着色されてもよい。1例として、数字のインディシア76及びパラメータ確認インディシア74を白色とし、点96と97との間のバーインディシア78を緑色とし、つづいて点97と98との間のインディシアを濃い黄色とし、点

98と99との間のインディシアを濃い赤色としてもよい。マスクの不透明なバックグラウンド領域106を、インディシア部分74、76及び78にコントラストが与えられる限り、黒又は他の所望の色とすることができる。

図7は、ハウジング108から取出されたLCDダイアルインジケータの分解斜視図である。マスク100はLCDセル80の前方ガラス81に近接して位置し、トランスフレクター(transflector)110が後方ガラ

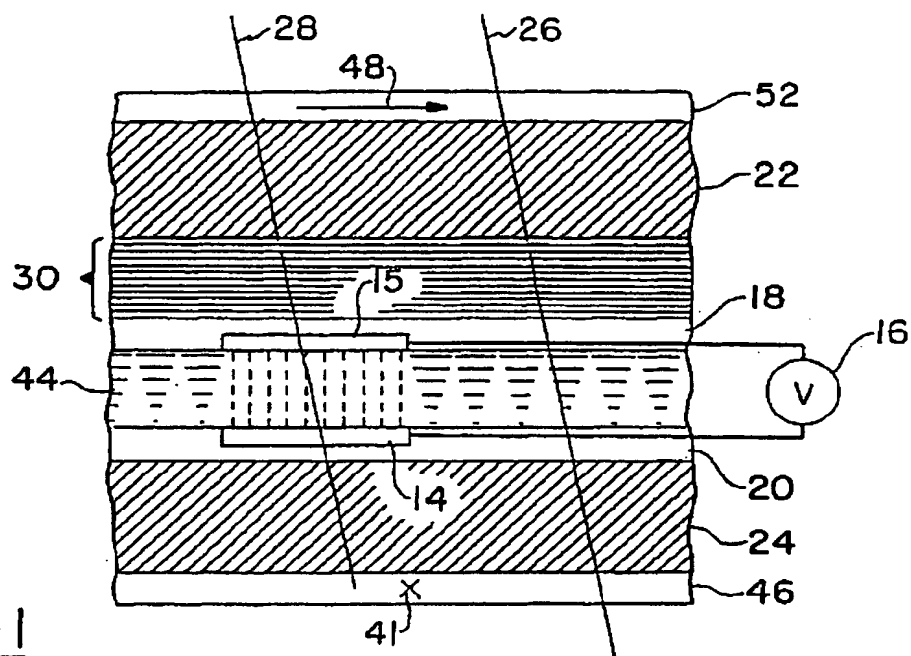
ス82と近接して位置する。トランスフレクター110は、LCDの前方から入る光がLCDを通して後方に反射される反射モード又はトランスフレクターが当該トランスフレクターの後に位置する1以上のランプ111用のディフューザーであるパッシブモードでLCDセル80用の光ディフューザーとして作動する。

マスク100がLCD80の前方表面上に位置するものとして示されているが、想像線118によって示されているように、表示装置とトランスフレクター110との間のLCDの後方表面上に位置されてもよい。いずれかの位置で、マスクは、不透明な領域106においてトランスフレクター110からの光をブロックすると共に、光がインディシア部分74、76及び78を通り、カットアウト101及び102を通過することを許容する。カットアウト101及び102で表されるトランスフレクター110からの光は、さらに、中央の腔84内に収容された二色液晶によって着色される。このようにして、カットアウトにおいて表われた情報は変化するが、インディシア部分74、76及び78において表われた情報は変化不能である。本発明の使用を介して、同じアーチ形のバーグラフ電極86及びデジタル数字形電極88を異なるマスク100と共に使用して、異なるパラメーター表示を行うことができる。

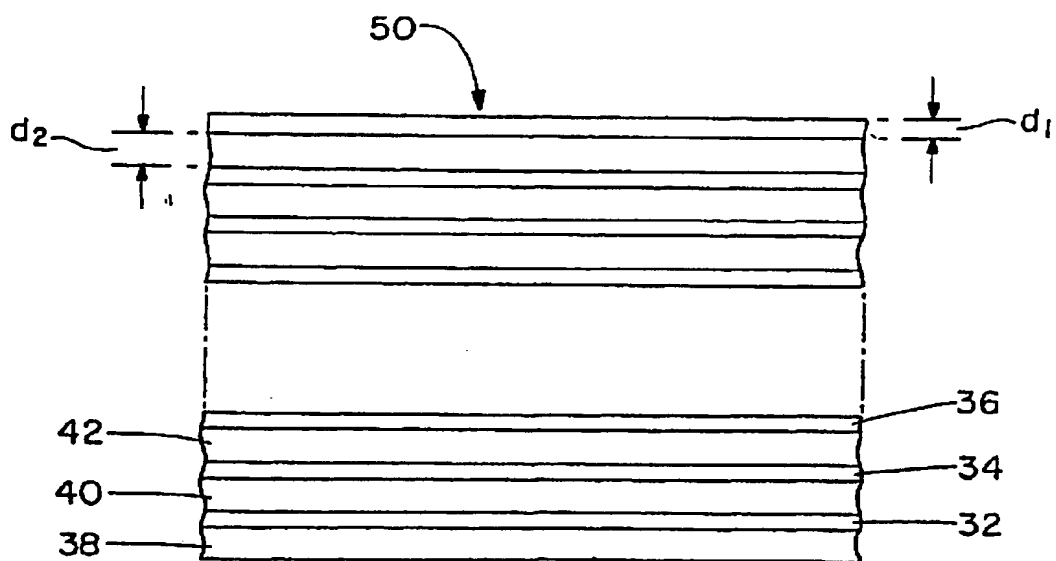
本発明を好適な具体例を参照して詳述した。当然のことながら、この明細書を読み、理解するに当たり、

変化及び変更が想起されることであろう。これらが請求の範囲の精神内に入り、又はその均等物である限り、本発明はこれらの変化及び変更のすべてを包含するものである。

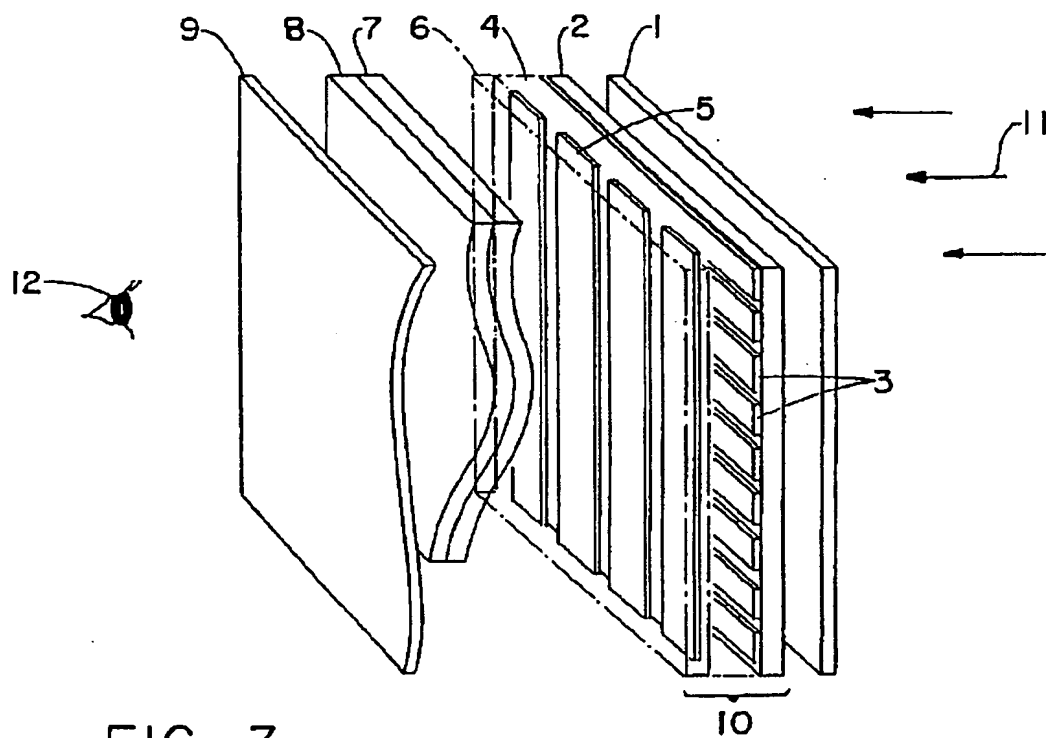
【図1】

FIG.-1

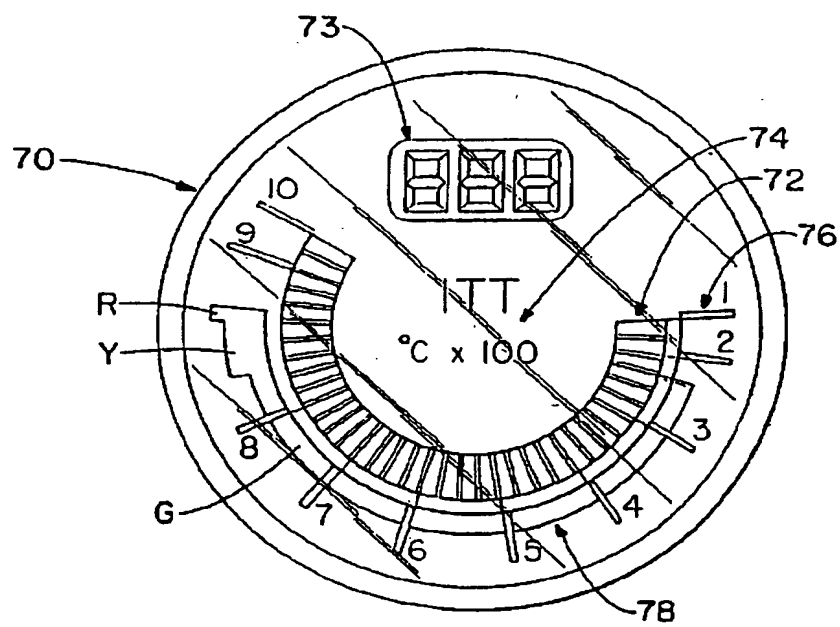
【図2】

FIG.-2

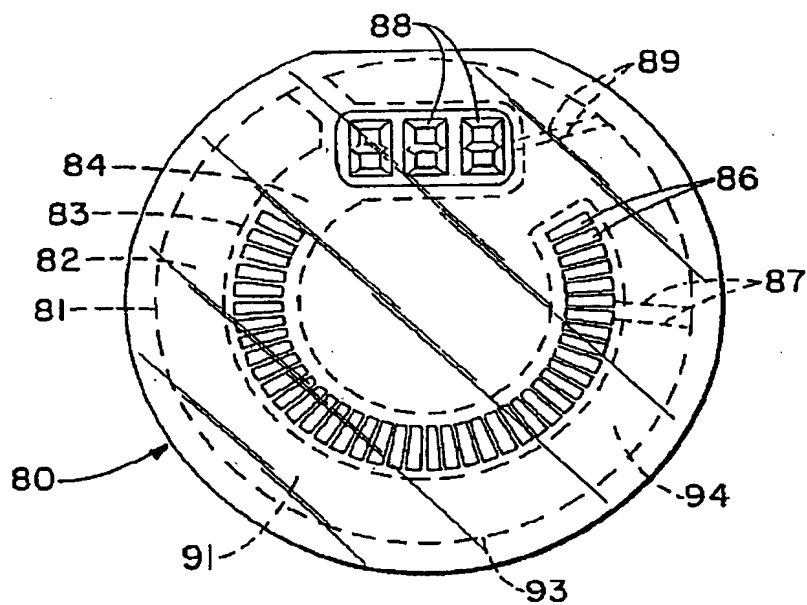
【図3】

FIG.-3

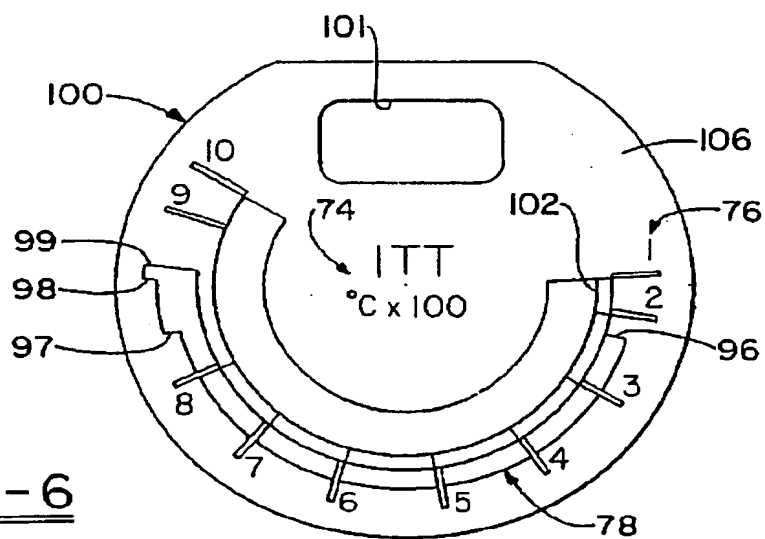
【図4】

FIG.-4

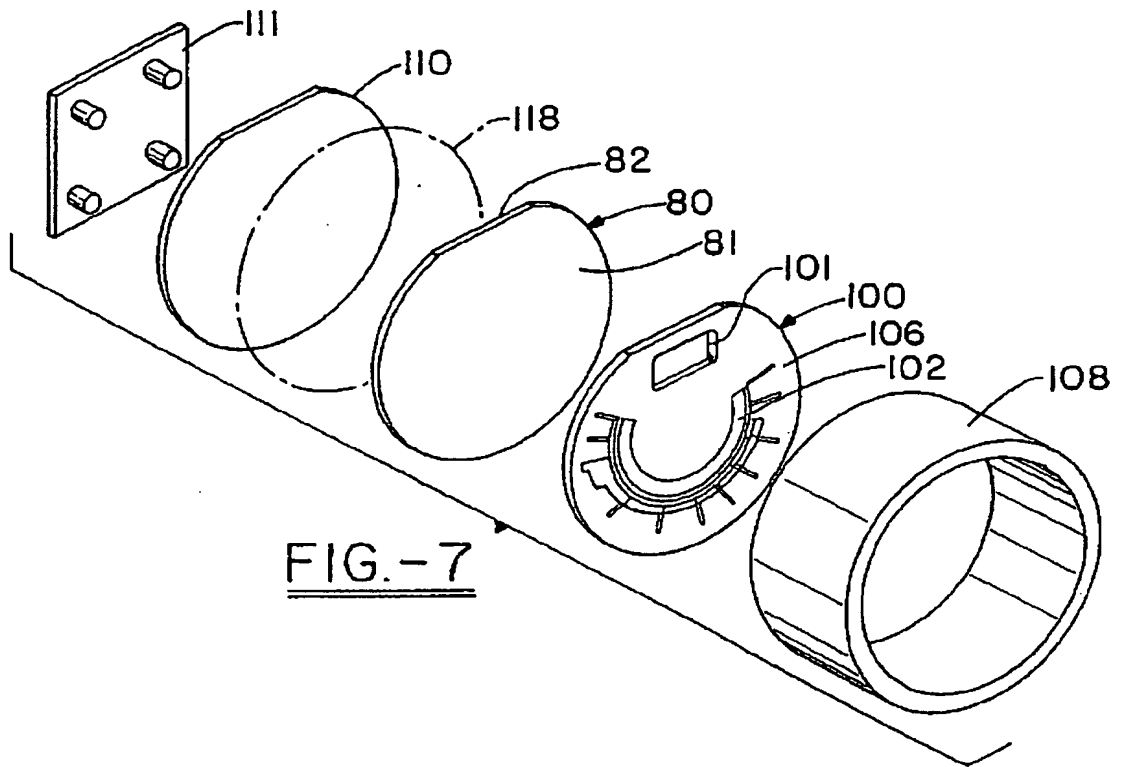
【図5】

FIG.-5

【図6】

FIG.-6

【図7】

FIG.-7

【図8】

Y = YELLOW
R = RED
B = BLACK
G = GREEN

FIG.-8

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

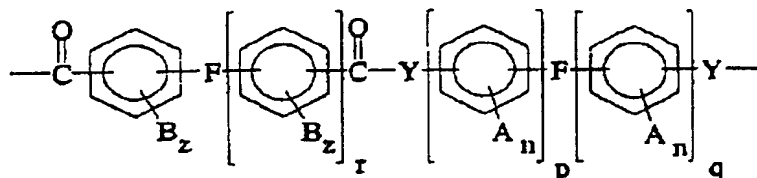
【提出日】1996年9月27日

【補正内容】

### 請求の範囲

1 ポリアミド、ポリエステル、ポリ(アミドーイミド)及びポリ(エステルーイミド)でなる群から選ばれるリジッドロッド重合体から調製された液晶表示装置で使用する負の複屈折性フィルムであって、該フィルムが0.001~0.2の負の複屈折率を有し、フィルムの複屈折率がバックボーン鎖の剛性及びリニアリティーの制御により重合体の面内配向の度合を制御することによって決定され、重合体のバックボーンの剛性及びリニアリティーが大きければ大きいほど、重合体フィルムの負の複屈折率の値が大きいものとなるものであることを特徴とする、負の複屈折性フィルム。

2 重合体が、一般式(I)

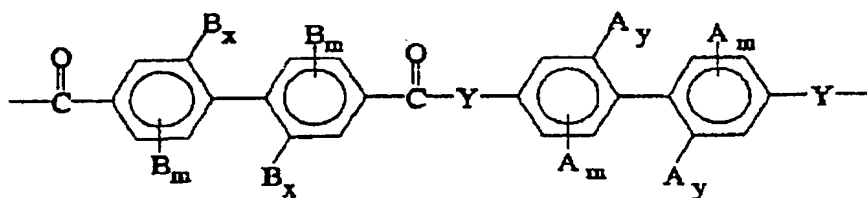


[式中、Fは、共有結合、C<sub>2</sub>アルケニル基、ハロゲン化C<sub>2</sub>アルケニル基、CH<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基(ここで、Xは、ハロゲン、水素である)、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基(ここで、Rは、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基である)、又はN(R)基(ここで、Rは前記と同意義である)でなる群から選ばれる基であり、さらに、Fはカルボニル官能基又はY基に対してメタ位又はパラ位にあり；

Bは、ハロゲン、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基(ここで、フェニル環上の置換基としては、ハロゲン、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基及びこれらの組合せがある)でなる群から選ばれるものであり；nは0~4の整数であり；zは0~3の整数であり；Aは、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-3アルキル基、C<sub>1</sub>-3ハロゲン化アルキル基、ニトロ

基、シアノ基、C<sub>1-3</sub>のチオアルキル基、OR（ここで、Rは前記と同意義である）のアルコキシ基、アリール基、置換アリール基（ここで、置換基はハロゲンである）、C<sub>1-9</sub>アルキルエステル基、C<sub>1-12</sub>アリールエステル基、及びC<sub>1-12</sub>アリールアミドでなる群から選ばれるものであり；pは0～3の整数であり；qは1～3の整数であり；rは0～3の整数であり；及びYはO及びNHでなる群から選ばれるものである］で表される繰返し単位を有するポリアミド及びポリエステルでなる群から選ばれるものである、請求項1記載の重合体。

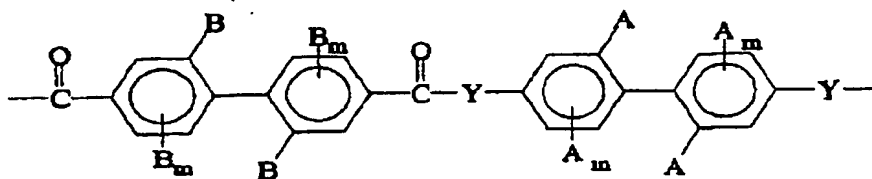
3 r及びqが1であり、ビフェニル環系の少なくとも1つが2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式(II)



（式中、Fがカルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり、mが0～3の整数であり；さらに、x及びyが0～1の整数であり、ただし、x及びyが共に0であることはない）に示されるように表される、請求項2記載の重合体。

4 mが0～2の整数である、請求項3記載の重合体。

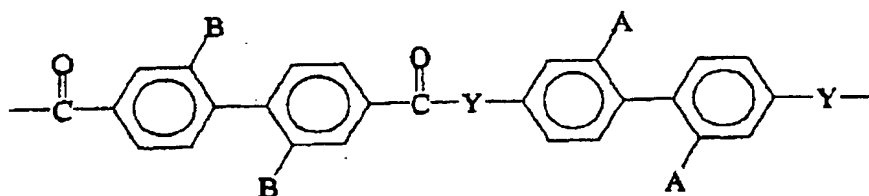
5 ビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式(III)



に示されるように表される、請求項4記載の重合体。

6 ビフェニル環系が、それぞれ、ただ1対の置換基を有し、これにより、ポリアミド及びポリエステルの繰返し単位が、一般式(IV)

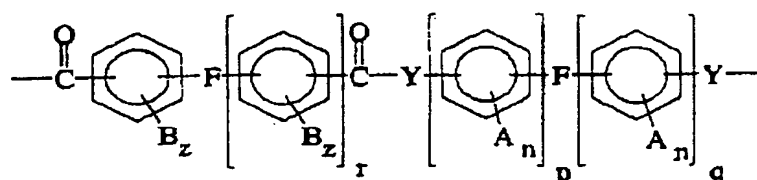




に示されるように表される、請求項5記載の重合体。

7 重合体がポリ(アミドーイミド)及びポリ(エステルーイミド)でなる群から選ばれるものであり；前記ポリ(アミドーイミド)のポリアミド成分が2価の酸とジアミンとの反応生成物であり、前記ポリ(エステ

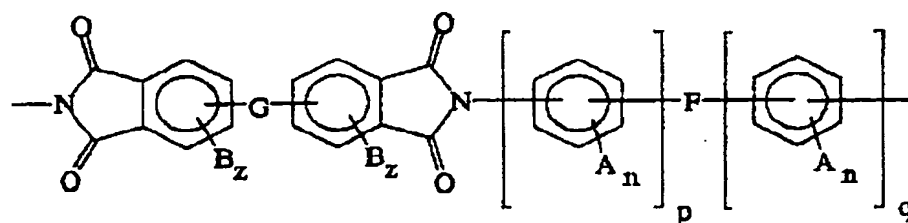
ルーイミド)のポリエステル成分が2価の酸とジオールとの反応生成物であり、これらポリアミド及びポリエステル成分が、一般式(I)



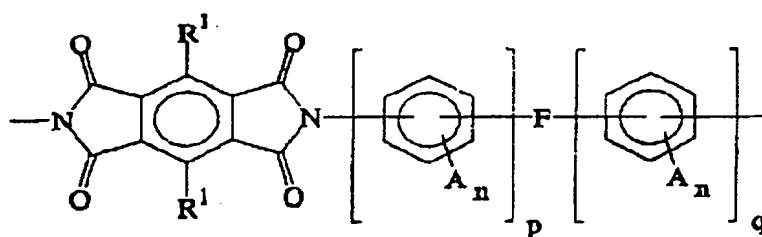
〔式中、Fは、共有結合、C<sub>2</sub>アルケニル基、ハロゲン化C<sub>2</sub>アルケニル基、CH<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基(ここで、Xは、ハロゲン、水素である)、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基(ここで、Rは、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基である)、又はN(R)基(ここで、Rは前記と同意義である)でなる群から選ばれる基であり、さらに、Fはカルボニル官能基又はY基に対してメタ位又はパラ位にあり；Bは、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基(ここで、フェニル環上の置換基としては、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基及びこれらの組合せがある)でなる群から選ばれるものであり；nは0～4の整数であり；zは0～3の整数であり；Aは、水素、ハロゲン、C<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1-3</sub>のチオアルキル基、OR(ここで、Rは前記と同意義である)のアルコキシ基、アリール基又は置換

アリール基(ここで、置換基はハロゲンである)、C<sub>1-9</sub>アルキルエステル基、

C<sub>1-12</sub>アリールエステル基、C<sub>1-12</sub>アリールアミドでなる群から選ばれるものであり；pは0～3の整数であり；qは1～3の整数であり；rは0～3の整数であり；及びYはO及びNHでなる群から選ばれるものである]で表される繰返し単位を有するものであり；ポリイミド成分が、(1)ジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物（これにより、一般式(V)



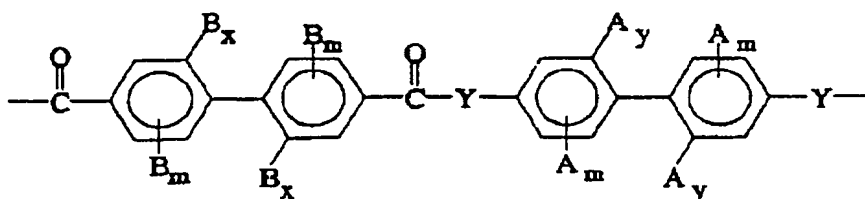
[式中、さらに、Gは、共有結合又は結合、CH<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（ここで、Xはハロゲン、水素である）、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基（ここで、RはC<sub>1-3</sub>アルキル基、C<sub>1-3</sub>ハロゲン化アルキル基である）、又はN(R)基（ここで、Rは前記と同意義である）でなる群から選ばれるものであり；さらに、Gはカルボニル官能基に対してγ又はδ位にある]に示されるポリイミド繰返し単位を生成する)及び(2)ジアンヒドリッドとジアミンの反応生成物（これにより、一般式(VI)



[式中、R<sup>1</sup>は、H、フェニル基、アルキル化フェニル基（ここで、アルキル基はC<sub>1-20</sub>ハロゲン化フェニル基、C<sub>1-20</sub>アルキル基及びC<sub>1-20</sub>ハロゲン化アルキル基から選ばれる）でなる群から独立して選択される置換基である]に示されるポリイミド繰返し単位を生成する)でなる群から選ばれるものである、請求項1記載の重合体。

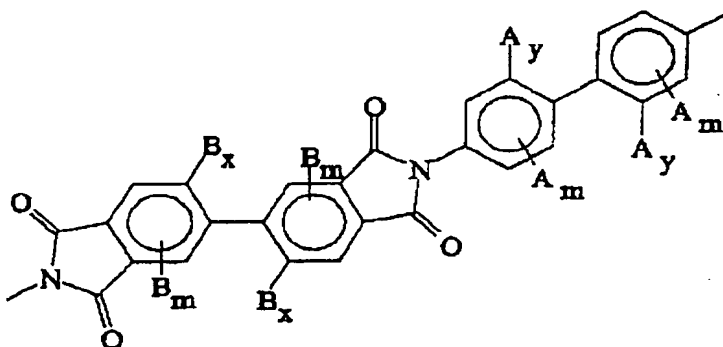
8 r及びqがポリアミド及びポリエステル成分については1であり、ビフェニ

ル環系の少なくとも1が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (II)



(式中、Fがカルボニル又はY基に対してパラ配向の共有結合であり及びmが0～3の整数であり；さらに、x及びyが0～1の整数であり、ただし、x及びyの両方が0となることはない) に示されるように表され；及びポリイミド成分について、ビフェニル環系の少

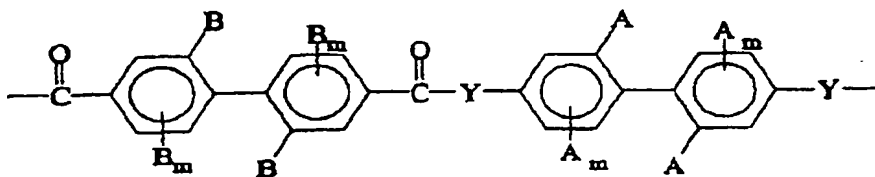
なくとも1が2及び2'位で置換されており、これにより、ポリイミド繰返し単位の繰返し単位が、一般式 (VII)



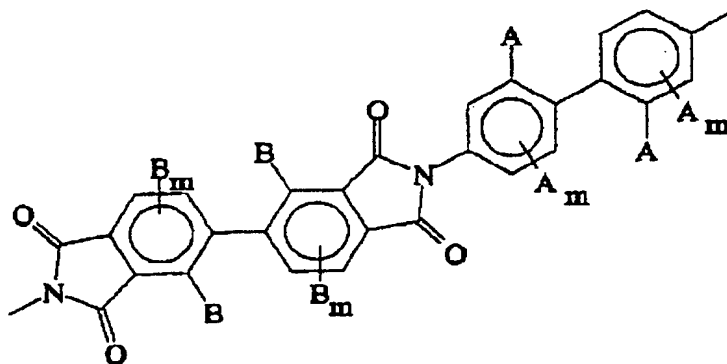
(ここで、x及びyは前記と同意義である) に示されるように表される、請求項7記載の重合体。

9 mが0～2の整数である、請求項8記載の重合体。

10 ポリアミド及びポリエステル成分に関するビフェニル環系の両方が2及び2'位で置換されており、これにより、繰返し単位が、一般式 (III)

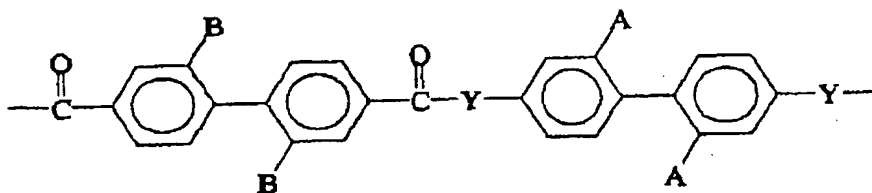


に示されるように表され；及びポリイミド成分の繰返し単位が 2 及び 2' 位で置換されており、これにより、一般式 (VIII)

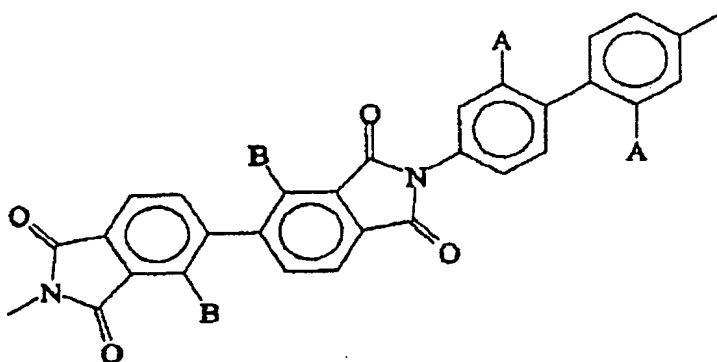


で表される、請求項 9 記載の重合体。

11 ポリエステル及びポリアミド成分のビフェニル環系が、それぞれ、ただ1対の置換基を有し、これにより、繰返し単位が、一般式(IV)



に示されるように表され；ポリイミド成分の繰返し単位が 2 及び 2' 位で置換されており、これにより、一般式 (IX)



に示されるように表される、請求項 10 記載の重合体。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US95/13551

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) :C08G 69/26, 73/10

US CL :Please See Extra Sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 528/125, 128, 170, 172-174, 176, 183, 185, 220, 229, 272, 288, 289, 331, 335, 345, 348, 353; 428/411.1, 473.5, 474.4

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during this international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Macromolecules, Volume 18, No. 6, issued July 1985, H.G. Rogers et al, "Highly Amorphous, Birefringent, Para-Linked Aromatic Polyamides", pages 1058-1068, entire document.	2
A	US,A, 5,196,953 (YEH ET AL) 23 March 1993. See abstract; column 6, lines 65-68; column 7, line 1.	1-11
A	US,A, 5,138,474 (ARAKAWA) 11 August 1992. See abstract; columns 6, 12-14.	1-11
X	US,A, 4,861,857 (KRICHELDORF ET AL) 29 August 1989. See abstract; column 1, lines 9-17, 51-68; column 3, lines 1-20, 34-53; column 4, lines 42-43; column 5, lines 30-41, 66-68.	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 DECEMBER 1995

Date of mailing of the international search report

01 FEB 1996

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

PATRICIA HIGHTOWER

Telephone No. (703) 308-1235

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US95/13551

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

US CL :

528/125, 128, 170, 172-174, 176, 183, 185, 220, 229, 272, 288, 289, 331, 335, 345, 348, 353; 428/411.1, 473.5,  
474.4

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 5/18

C E Z

C 0 8 J 5/18

C E Z

G 0 2 B 1/08

G 0 2 B 1/08

5/30

5/30

G 0 2 F 1/1335

G 0 2 F 1/1335